

明細書

発明の名称

ハロゲン及びフッ素化合物濃度の測定方法、測定装置
並びにハロゲン化合物の製造方法

関連出願の参照

本願は、35 U. S. C. § 111 (b) の規定に基づき、2000年7月6日に出願した2件の仮出願60/216,519及び60/216,517の出願日について、35 U. S. C. § 119 (e) (1) による利益を主張して35 U. S. C. § 111 (a) の規定に従って出願した出願である。

発明の属する技術分野

本発明は、ハロゲンガス及び／またはフッ素化合物ガス濃度の測定方法、その測定装置、並びにそれを用いるハロゲン化合物の製造方法に関する。

背景技術

ハロゲンガス濃度の測定方法としては、従来からヨウ素還元滴定法が知られている。これは、弱い還元剤であるヨウ素イオンが強い酸化剤であるハロゲンにより酸化されてヨウ素となり、このヨウ素を滴定して間接的にハロゲンを定量するものであり、最も広く用いられている滴定の一つであって、塩素、フッ素等のハロゲンおよびこれらの酸素酸塩等を定量することができる。

このヨウ素還元を応用した測定装置として、特開昭63-247655号公報には、フッ素をヨウ素ガスに変換することによりフッ素ガスよりも光吸収係数が大きく、可視光に最大吸収係数をもつヨウ素ガスの特性を用いてフッ素の測定を行う装置が記載され、これはフッ素をヨウ素ガスに変換する変換装置と、この変換装置によって変換されたヨウ素ガスを光学的に測定することによりフッ素を測定する測定部とを備えたフッ素検知装置である。フッ素をヨウ素ガスに変換する

具体的な方法は、フッ素をヨウ素ガスに変換する変換装置において行われ、例えば塩化カリウム粒子を充填した第1の反応カラムとヨウ化カリウム粒子を充填した第2の反応カラムによって構成され、フッ素ガスは塩化カリウムを充填した第1の反応カラムで塩素に変換され、第2の反応カラムに入った塩素はヨウ化カリウムと反応してヨウ素 (I_2) を生成する。

また、ハロゲンガスを別のガスに変換した後にそのガスの濃度を測定し、間接的にハロゲン濃度を測定する方法が知られている。例えば、特開昭63-27736号公報には、フッ素ガスを、赤外線を吸収する他の気体に転換させる充填物と、赤外線を透過させる光学窓を両側に設けた気体セルと、上記光学窓を介して赤外線を入射する光源と、上記気体セルからの透過光を受光する検出器と、この検出器からの出力で上記転換された気体の濃度を演算する濃度計とで構成したガス濃度測定装置が記載されている。充填物としては例えば結晶性硫黄を粉碎した硫黄が使われ、フッ素ガスを、赤外線を吸収する六フッ化硫黄ガスに転換する。

これらの方法はいずれもハロゲンガスを一旦別の化合物に変換し、変換された化合物の濃度を測定して間接的にハロゲン濃度を測定するものであり、分析結果が出た時点においては実際にはハロゲンガスは、さらに変動しているのでハロゲンガスの濃度を設定値に維持するのは困難であった。

ハロゲン化合物の製造工程において、ハロゲン化反応を効率的に行うためには、ハロゲンガスを基質に対して過剰にして反応を行い、反応ガス中には常にハロゲンガスが残存する条件で反応を行うことが望ましい場合が多いが、その量が多すぎてもその回収のための設備が必要となり経済的ではない。ハロゲンガスの量は、反応させる基質や反応温度、あるいは触媒の有無によって好ましい条件が選択されるが、連続製造工程においてはその濃度を適切な範囲に保つことが重要である。その濃度を連続的に測定する方法で、例えばフッ素ガスの濃度をプラント内の現場で連続的に分析する方法として、

- (1) 電気化学セルを用いたフッ素検知器、
 - (2) ヨウ化カリウム水溶液に対象ガスを吹き込み、フッ素ガスと反応して生成したヨウ素をチオ硫酸ナトリウムで滴定し、これを自動的に行う方法、
- 等が知られている。

しかし、(1)の方法は、濃度の低いフッ素含有ガスを一時的に測定するには有効であるが、フッ素を含むガスを常時分析すると短時間でセルが劣化するため、本発明の目的には有効ではない。また、(2)の方法は、ガス中のフッ素を分析する一般的な方法を自動化したものであるが、結果を出すまでに時間がかかり、応答速度が遅いこと、メンテナンスが煩雑であること、機器設置にかなりのスペースが必要であること等の問題がある。

特開2000-22255号公報には、フッ素ガス濃度を連続的に分析する方法が記載されている。その内容は混合ガス中のフッ素ガス濃度を直接測定してリアルタイムでフッ素ガス濃度を安定制御する方法である。これは例えば、エキシマレーザ装置に用いるフッ素ガスを含む混合ガスの濃度を測定するために用いるものであり、混合ガス中の、フッ素ガスの紫外吸収の変化からフッ素ガス濃度を検出する。混合ガス中にはフッ素ガスの他に、例えばKrガス、Neガスを含み、フッ素ガス濃度としては例えば、1.0%あるいは9.0%のものを使用することが記載されている。

しかし、この方法をフッ素化合物の製造工程におけるフッ素ガスの濃度測定に用いるには問題がある。ハイドロカーボンあるいはハイドロフルオロカーボンをフッ素ガスでフッ素化してパーフルオロカーボンを製造する工程では、非常に大きな反応熱を伴い、反応熱は使用するフッ素のモル数に比例し、フッ素量が多いほど反応熱が大きくなる。このため発熱によるC-C結合の切断や爆発等が起こりやすく、さらには収率の低下をもたらす、工業的製造、操業上の問題となる。このため、フッ素ガスを用いる直接フッ素化反応では、反応熱の急激な発生を抑える方法として、フッ素ガスを他の不活性ガス(窒素やヘリウム等)で希釈する。さらに、反応後のガス中には反応生成物であるパーフルオロカーボンと置換された水素と等モルのフッ化水素が含まれるため、フッ素濃度としてはかなり低いものとなる。含有成分ガスの吸収極大波長(λ_{max}/nm)とモル吸光係数(単位は $mol^{-1}dm^3cm^{-1}$)の値にもよるが、フッ素濃度が低く、他の含有ガスの影響が大きい混合ガスの吸収強度を連続的に測定することは困難である。

一方、パーフルオロカーボン類、例えばテトラフルオロメタンやヘキサフルオロエタンは、半導体デバイス製造プロセスのエッチングガスまたはクリーニング

ガスとして使用される。これらのパーフルオロカーボン類の製造方法に関しては、従来から様々な方法が提案されている。例えば、

(1) ジェットリアクターによりエタンと F_2 を反応させテトラフルオロメタン（以下「 $FC-14$ 」または「 CF_4 」）ということがある。）やヘキサフルオロエタン（以下「 $FC-116$ 」または「 CF_3CF_3 」）ということがある。）を得る方法：希釈ガスに窒素使用（J. Amer. Chem. Soc., 77, 3307 (1955)、J. Amer. Chem. Soc., 82, 5827 (1960)）、

(2) 多孔質のアルミナ管を持つ反応器で $C-H$ を F_2 でフッ素化する方法（EP 31519号公報）、

(3) 多孔質の金属管を持つ反応器（二重管構造）で、希釈ガスの存在下に、直鎖の炭化水素を F_2 でフッ素化する方法：希釈ガスとして SF_6 、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 使用（EP 32210号公報）、

(4) 飽和または不飽和炭化水素、または部分的にフッ素化された炭化水素に F_2 を反応させてハイドロフルオロカーボンを製造する方法（米国特許5406008号公報）、あるいはアルケンと、 F_2 を吸着含有する炭素とからフッ素化アルケンを製造する方法（特開平2-207052号公報）、等が知られている。

しかしながらこれらの方法は、安全かつ効率よくパーフルオロカーボンを製造するという目的に対しては、必ずしも満足できる方法ではなかった。

また、(5) ハイドロフルオロカーボン類と F_2 とを、気相で希釈ガスの存在下にて、高められた温度で反応させる方法（特開平9-241186号公報、特開平9-241187号公報）が提案されている。これらの方法では、希釈ガスを用いて反応器入口のハイドロフルオロカーボン類の濃度を8モルパーセント以下の範囲とし、高められた温度で F_2 と反応させることにより、安全かつ効率よくパーフルオロカーボンを製造する方法が示されている。

直接フッ素化反応を安全に行うためには、反応器入口のハイドロフルオロカーボン類の濃度を正確かつ迅速に分析し制御する必要がある。従来、反応器入口ガス流中のハイドロフルオロカーボン類の定量方法としては、混合ガスの一部を抜

き取り、ヨウ化カリウム溶液にて洗浄した後に、(1) 洗液の一部を分取してヨウ素還元滴定や中和滴定を実施することによりHFやF₂等の酸性ガス成分を定量し、(2) 洗浄後のガスをガスクロマトグラフィーにて分析することにより、ハイドロフルオロカーボン類、パーフルオロカーボン類及びその他微量ガス成分の定量を実施する方法が一般的であった。

しかしながらこの分析方法においては、混合ガスを抜き取る作業の開始から分析結果が出るまで時間がかかり、反応を制御するためには充分な方法ではなかった。また、ガスを抜き取る作業、ヨウ素還元滴定や中和滴定は、手作業で実施せざるを得ず、危険な腐食性ガスであるHFやF₂を含んだ物質を作業者が取扱うことが避けられないという問題があった。

発明の目的

本発明はこのような背景の下になされたものであって、本発明はハロゲン化合物またはパーフルオロカーボン化合物を製造するプラントにおいて、ハロゲンガス及び／またはハイドロフルオロカーボンガス濃度を設定された範囲内に制御するために、ハロゲンガス及び／またはハイドロフルオロカーボンガスの管理上必要とされる迅速、容易かつ精度のよい測定方法と、加えて構造がコンパクトな、また部品の交換も迅速、容易にできるような測定装置と、それを用いるハロゲン化合物またはパーフルオロカーボン化合物を製造する方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、特に、ハイドロフルオロカーボンとF₂を反応させる直接フッ素化反応を用いてパーフルオロカーボン化合物を製造する方法において、混合ガス流中のハイドロフルオロカーボンガスの濃度を、安全かつ短時間で分析する方法を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者らは、前記の目的を達成すべく鋭意検討した結果、連続的に生成するヨウ素を含む溶液に可視光線を照射し、その透過光強度を連続的に測定すればハロゲンガス濃度を連続的に測定できること、及びハイドロフルオロカーボン類と

フッ素ガスを反応させパーフルオロカーボン類を製造する方法において、混合ガス流の一部を測定セル中に導入し、赤外分光法を用いて測定することにより、混合ガス流中に含まれるハイドロフルオロカーボン類の濃度を定量できることを見出し、さらに該測定方法に用いる測定装置とハロゲン化合物またはパーフルオロカーボン化合物の製造方法を見出し、本発明を完成するに至った。本発明は、以下の(1)～(38)に示されるハロゲン濃度及び／またはハイドロフルオロカーボン濃度の測定方法、その測定装置、並びにそれを用いるハロゲン化合物またはパーフルオロカーボン化合物の製造方法を提供するものである。

(1) 金属ヨウ化物を含む溶液にハロゲンガスを含むガスを導入してヨウ素を生成させ、該溶液の特定波長域の可視光線の透過光強度を測定することにより生成したヨウ素を定量することの特徴とするハロゲン濃度の測定方法。

(2) 前記金属ヨウ化物を含む溶液がでんぶんを含むものである上記(1)に記載のハロゲン濃度の測定方法。

(3) 前記特定波長域が460nm～520nmである上記(1)に記載のハロゲン濃度の測定方法。

(4) 前記特定波長域が580nm～780nmである上記(2)に記載のハロゲン濃度の測定方法。

(5) 前記可視光線がレーザ光である上記(3)または(4)に記載のハロゲン濃度の測定方法。

(6) 前記ハロゲンガスが塩素ガスまたはフッ素ガスである上記(1)または(2)に記載のハロゲン濃度の測定方法。

(7) 連続的に流れる金属ヨウ化物を含む溶液にハロゲンガスを含むガスを連続的に導入してヨウ素を生成させ、該溶液の特定波長域の可視光線の透過光強度を測定することにより生成したヨウ素を連続的に定量することの特徴とするハロゲン濃度の連続測定方法。

(8) 前記金属ヨウ化物を含む溶液がでんぶんを含むものである上記(7)に記載のハロゲン濃度の連続測定方法。

(9) 前記特定波長域が460nm～520nmである上記(7)に記載のハロゲン濃度の連続測定方法。

(10) 前記特定波長域が580nm～780nmである上記(8)に記載のハロゲン濃度の連続測定方法。

(11) 前記可視光線がレーザ光である上記(9)または(10)に記載のハロゲン濃度の連続測定方法。

(12) 前記ハロゲンガスが塩素ガスまたはフッ素ガスである上記(7)または(8)に記載のハロゲン濃度の連続測定方法。

(13) 混合ガス中に含まれる少なくとも1種のハイドロフルオロカーボンの濃度を、赤外分光法を用いて測定することを特徴とするハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

(14) 前記混合ガス中のハイドロフルオロカーボンの濃度が8モルパーセント以下である上記(13)に記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

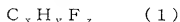
(15) 前記混合ガスがパーフルオロカーボン、フッ化水素及び／またはフッ素ガスを含むガスであり、パーフルオロカーボン及び／またはフッ化水素の濃度を赤外分光法を用いて同時に測定する上記(13)または(14)に記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

(16) 前記混合ガスがパーフルオロカーボン及び／またはフッ化水素に富むものである上記(15)に記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

(17) 測定セルを加熱することによって測定セル表面にガスが凝縮することを防止する上記(13)に記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

(18) ガス濃度測定後、加熱された測定セルにパージガスを導入し、測定セル表面のフッ化水素を除去する上記(17)に記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

(19) 前記ハイドロフルオロカーボンが、一般式(1)



(式中、x、y、zはそれぞれ、 $1 \leq x \leq 3$ 、 $1 \leq y \leq 4$ 、 $1 \leq z \leq 7$ であり、かつ $2x + 2 = y + z$ を充たす整数である。)で表されるハイドロフルオロカーボンの少なくとも1種である上記(13)に記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

(20) 前記ハイドロフルオロカーボンがトリフルオロメタン、1, 1, 1, 2

ーテトラフルオロエタン及び／またはペンタフルオロエタンであり、それぞれ測定波数として 2900cm^{-1} ～ 3100cm^{-1} の範囲にある波数を用いて濃度を測定する上記（13）に記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

（21）前記パーフルオロカーボンがテトラフルオロメタン及び／またはヘキサフルオロエタンであり、それぞれ測定波数として 1000cm^{-1} ～ 2700cm^{-1} の範囲にある波数を用いて濃度を測定する上記（15）に記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

（22）測定波数として 3600cm^{-1} ～ 4300cm^{-1} の範囲にある波数を用いて混合ガス中のフッ化水素の濃度を測定する上記（15）に記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

（23）上記（7）に記載のハロゲン濃度の連続測定方法に用いる測定装置において、ヨウ素を生成させる反応部と、前記反応部に金属ヨウ化物を含む溶液を連続的に導入する送液ポンプと、ハロゲン化合物の製造ラインからハロゲンガスを含む反応ガスの一部を採取する導入管と、前記導入管に連結されてハロゲンガスを含むガスを前記反応部に連続的に導入するガス流量調節器と、不溶性ガスを分離する気液分離部と、前記反応部で生成したヨウ素を測定するための可視光を発する可視光源及び可視光線の透過光強度を測定する検出器からなる測定部と、データ処理部と、を備えていることを特徴とするハロゲン濃度の連続測定装置。

（24）上記（8）に記載のハロゲン濃度の連続測定方法に用いる測定装置において、ヨウ素を生成させる反応部と、前記反応部に金属ヨウ化物とでんぷんを含む溶液を連続的に導入する送液ポンプと、ハロゲン化合物の製造ラインからハロゲンガスを含む反応ガスの一部を採取する導入管と、前記導入管に連結されてハロゲンガスを含むガスを前記反応部に連続的に導入するガス流量調節器と、不溶性ガスを分離する気液分離部と、前記反応部で生成したヨウ素を測定するための可視光を発する可視光源及び可視光線の透過光強度を測定する検出器からなる測定部と、データ処理部と、を備えていることを特徴とするハロゲン濃度の連続測定装置。

（25）前記可視光源がレーザーである上記（23）または（24）に記載のハロゲン濃度の連続測定装置。

(26) 前記レーザが半導体レーザである上記(25)に記載のハロゲン濃度の連続測定装置。

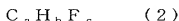
(27) 上記(13)に記載の混合ガス中に含まれるハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法に用いる装置において、加熱手段を備えた測定セルと、パーフルオロカーボンの製造ラインから反応ガスの一部を採取する導入管と、前記導入管とパージガス導入管に連結されて反応ガス及びパージガスを前記測定セルに導入する量を調整または切り替えることを行うことができるガス導入用自動調整切り替えバルブと、赤外分光光度計と、検量線を内蔵したデータ処理装置と、を備えていることを特徴とするハイドロフルオロカーボンの濃度の測定装置。

(28) 前記測定セルの赤外線が透過する光学窓がフッ化カルシウム製である上記(27)に記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定装置。

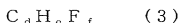
(29) 有機化合物とハロゲンガスを気相で反応させるハロゲン化合物の製造方法において、上記(7)に記載のハロゲン濃度の連続測定方法を用いてハロゲン濃度を調整することを特徴とするハロゲン化合物の製造方法。

(30) 前記ハロゲンガスが塩素ガスまたはフッ素ガスである上記(29)に記載のハロゲン化合物の製造方法。

(31) 前記有機化合物が、一般式(2)



(式中、a、b、cはそれぞれ、 $1 \leq a \leq 3$ 、 $1 \leq b \leq 4$ 、 $1 \leq c \leq 7$ であり、かつaが1のとき $b+c=4$ 、aが2のとき $b+c=6$ 、aが3のとき $b+c=8$ を充たす整数である)で表されるハイドロフルオロカーボンの少なくとも1種及び/または一般式(3)



(式中、d、e、fはそれぞれ、 $2 \leq d \leq 3$ 、 $0 \leq e \leq 5$ 、 $1 \leq f \leq 6$ であり、かつdが2のとき $e+f=4$ 、dが3のとき $e+f=6$ を充たす整数である)で表されるフッ化オレフィンの少なくとも1種であり、ハロゲンガスがフッ素ガスである上記(29)または(30)に記載のハロゲン化合物の製造方法。

(32) 前記ハイドロフルオロカーボンがトリフルオロメタン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、ペンタフルオロエタン、ヘキサフルオロプロパン、ヘ

ブタフルオロプロパンからなる群から選ばれる少なくとも1種である上記(31)に記載のハロゲン化合物の製造方法。

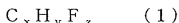
(33) 前記フッ化オレフィンがテトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペンからなる群から選ばれる少なくとも1種である上記(31)に記載のハロゲン化合物の製造方法。

(34) 前記フッ素ガスの濃度を爆発範囲以下に調整する上記(30)に記載のハロゲン化合物の製造方法。

(35) ハイドロフルオロカーボンとフッ素ガスを気相で反応させてパーフルオロカーボンを製造する方法において、上記(13)に記載の測定方法を用いてハイドロフルオロカーボンの濃度を調整することを特徴とするパーフルオロカーボンの製造方法。

(36) 前記ハイドロフルオロカーボンの濃度を8モルパーセント以下に調整する上記(35)に記載のパーフルオロカーボンの製造方法。

(37) 前記ハイドロフルオロカーボンが、一般式(1)



(式中、 x 、 y 、 z はそれぞれ、 $1 \leq x \leq 3$ 、 $1 \leq y \leq 4$ 、 $1 \leq z \leq 7$ であり、かつ $2x + 2 = y + z$ を充たす整数である。)で表されるハイドロフルオロカーボンの少なくとも1種である上記(35)または(36)に記載のパーフルオロカーボンの製造方法。

(38) 前記ハイドロフルオロカーボンがトリフルオロメタン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン及びペンタフルオロエタンからなる群から選ばれる少なくとも1種である上記(37)に記載のパーフルオロカーボンの製造方法。

図面の簡単な説明

図1は、本発明のハロゲン濃度の測定装置の1実施形態を示す装置概略図である。

- 1 ガス流量調節器
- 3 送液ポンプ
- 4 反応部

- 5 気液分離部
- 7 ハロゲン濃度測定部
- 8 レーザ発光制御部
- 9 レーザ発光部
- 10 水溶液流通部
- 11 レーザ光受光部
- 12 レーザ光透過強度測定部
- 13 データ処理部

図2は、本発明の1実施形態を示すパーフルオロカーボンの製造フロー概略図である。

- 21 第一反応帯
- 22 第二反応帯
- 23 蒸留、精製工程
- 24 第一反応帯に供給されるフッ素ガス
- 25 第一反応帯に供給されるハイドロフルオロカーボン
- 26 第一反応帯に供給されるガス成分
- 27 第一反応帯出口ガス成分
- 28 第二反応帯に供給されるフッ素ガス
- 29 第二反応帯に供給されるハイドロフルオロカーボン
- 30 第二反応帯に供給されるガス成分
- 31 第二反応帯出口ガス成分
- 32 希釈ガス
- 33 蒸留、精製工程へ導かれるガス
- 34 フッ素ガス濃度測定装置

図3は、本発明の1実施形態であるフッ素濃度と光センサー出力値の相関図である。

図4は、本発明のハイドロフルオロカーボン類の濃度の測定装置の1実施形態を示す装置概略図である。

- 1 反応ガス導入管

- 2 ‘ パージガス導入管
- 3 ‘ ガス導入管
- 4 ‘ ガス排出管
- 5 ‘ 除害ライン
- 6 ‘ ガス導入用自動調整切り替えバルブ
- 7 ‘ 測定セル
- 8 ‘ 赤外測定装置

図5は、本発明の1実施形態を示すパーフルオロカーボンの製造フロー概略図である。

- 1 1 ‘ 第一反応帯
- 1 2 ‘ 第二反応帯
- 1 3 ‘ 蒸留、精製工程
- 1 4 ‘ 第一反応帯に供給されるフッ素ガス
- 1 5 ‘ 第一反応帯に供給されるハイドロフルオロカーボン
- 1 6 ‘ 第一反応帯に供給されるガス成分
- 1 7 ‘ 第一反応帯出口ガス成分
- 1 8 ‘ 第二反応帯に供給されるフッ素ガス
- 1 9 ‘ 第二反応帯に供給されるハイドロフルオロカーボン
- 2 0 ‘ 第二反応帯に供給されるガス成分
- 2 1 ‘ 第二反応帯出口ガス成分
- 2 2 ‘ 希釈ガス
- 2 3 ‘ 蒸留、精製工程へ導かれるガス
- 2 4 ‘ 赤外測定装置1
- 2 5 ‘ 赤外測定装置2

発明を実施するための最良の形態

以下において本発明をより詳細に説明する。

前述したように、ハロゲンガスを用いてハロゲン化反応を行う場合、反応ガス中に残存するハロゲンガス濃度を適切な範囲に保つことが重要であり、本発明は、

以下の(1)～(3)の性能を有し、ハロゲン化合物の製造プラントにおいて、ハロゲンガス濃度を連続的に応答よく測定できる。

(1) 数千ppm以下のハロゲンガスをメンテナンスフリーで長期間にわたって安定して測定できる。

(2) 必要な設置スペースが少ない。

(3) 応答速度が速く、製造プロセスのコントロールにフィードバックができる。

以下、本発明について詳しく説明する。

本発明のハロゲン濃度の測定方法は、金属ヨウ化物を含む水溶液にフッ素、塩素などの酸化剤が接すると、金属ヨウ化物と酸化剤が反応してヨウ素が生成し、このヨウ素を定量してハロゲン濃度を間接的に測定するという公知の反応を応用したものである。金属ヨウ化物はヨウ化カリウムが好ましく用いられ、ヨウ素が生成した水溶液は低濃度では黄色を示し、ヨウ素の濃度が高くなるに従って赤黄色を帯びてくる。また、金属ヨウ化物水溶液にでんぷんを添加すると生成したヨウ素にでんぷんが作用し、青色に発色する。これらの黄色から青色に発色した溶液に青色から赤色の特定波長域の可視光線を照射し、この発色の強度を可視光線の透過光強度を測定して生成したヨウ素量を定量し、ガス中のハロゲン濃度を測定するものである。

ヨウ化カリウム水溶液を用いる場合には、ヨウ素による発色は黄色から赤黄色の領域であり、460～520nmの波長の範囲から選択される青色から緑色の光を照射し、その透過強度を測定すればヨウ素量を定量できる。また、ヨウ化カリウム水溶液にでんぷんを添加した場合には、溶液は青色に発色するため、580～780nmの波長の範囲から選択される赤色の光を照射し、その透過強度を測定すればヨウ素量を定量できる。

可視光線の光源として例えばタングステンランプ、キセノンランプあるいは石英ヨウ素ランプ等を用いることができる。また、各種の用途に使用されている発光ダイオードやレーザダイオードを用いることができる。これらの光源は、その種類によって、分光器と組み合わせて波長を選択する。

次に、本発明のハロゲン濃度の連続分析方法について、フッ素ガスの分析を例に挙げ、光源にレーザ光を用いる測定方法について説明する。

本発明のハロゲン濃度の測定方法は以下の（１）～（５）の工程を含んでいる。

（１）反応部にヨウ化カリウムまたはそれにでんぷんを添加した水溶液を一定流量で流し、そこにフッ素ガスを含有するプロセスガスを吹き込み、連続的にヨウ素を生成させる。

（２）液はフッ素ガスとヨウ化カリウムが反応して生成したヨウ素により黄色から赤黄色を呈し、でんぷんを添加した場合には青色を呈する。

（３）窒素等の水に不溶の希釈ガスを多く含んでいる場合には、気液分離を行い、液層のみを濃度測定部に導く。

（４）濃度測定部では透明管の外部から選択されたレーザ光を照射し、その反対側にレーザ受光部を置き、溶液を透過したレーザ光の強度を測定する。

（５）透過したレーザ光の強度と、生成したヨウ素量との相関により測定ガス中のフッ素濃度を算出する。

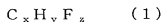
本発明は、ヨウ素を生成させる溶液は、ヨウ化カリウム水溶液またはそれにでんぷんを添加した水溶液のどちらでも使用できるが、好ましくはヨウ化カリウムにでんぷんを加えた水溶液を用いるのがよい。この場合、ヨウ素溶液は青色に発色し、赤色領域の可視光線を照射するが、好ましくは指向性がよいレーザ光を用いることがよく、光源は半導体レーザであることが好ましい。また、波長は５８０～７８０ｎｍの波長域から選択することができ、好ましくは６００～７００ｎｍの波長域から選択されることが好ましい。

測定するヨウ素の濃度は、 $3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 以下がよく、この濃度が高すぎると安定した測定結果が得られない。従って、反応部に送液される水溶液中のヨウ化カリウムとでんぷんの濃度と量、反応部に送られるガスの量は上記の範囲を超えないように選択する。また、応答性については反応部に送液される流量により調整することができ、送液量を増やすことにより応答時間を短縮することができる。

また、本発明は、ハイドロフルオロカーボンとフッ素ガスを反応させる直接フッ素化反応を用いてパーフルオロカーボンを製造する方法において、混合ガス中に含まれる少なくとも１種のハイドロフルオロカーボンの濃度を、赤外分光法を用いて測定するものである。混合ガス中にはハイドロフルオロカーボンの他に、

少なくとも1種のパーフルオロカーボン、フッ化水素及びフッ素ガスが含まれていてもよく、パーフルオロカーボン及びフッ化水素もハイドロフルオロカーボンと同様、赤外分光法を用いて同時に測定することができる。

ハイドロフルオロカーボンは、下記一般式(1)



(式中、 x 、 y 、 z はそれぞれ、 $1 \leq x \leq 3$ 、 $1 \leq y \leq 4$ 、 $1 \leq z \leq 7$ であり、かつ $2x + 2 = y + z$ を満たす整数である。)で表されるハイドロフルオロカーボンの少なくとも1種である。好ましくは、トリフルオロメタン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン及び/またはペンタフルオロエタンである。

パーフルオロカーボンは、テトラフルオロメタン、ヘキサフルオロエタン及びオクタフルオロプロパンからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物であり、好ましくはテトラフルオロメタン及び/またはヘキサフルオロエタンである。

本発明のハイドロフルオロカーボンの測定方法においては、ハイドロフルオロカーボンの濃度は、HF、パーフルオロカーボンと共に任意の割合をとることができる。しかしながら、前述したように有機化合物と F_2 との反応は非常に大きな反応熱を伴うため、反応基質であるハイドロフルオロカーボン類はフッ素に接触すると燃焼あるいは爆発する危険がある。例を挙げると、ハイドロフルオロカーボン類と F_2 の爆発範囲は、ペンタフルオロエタンでは約6%、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンでは約4%の下限値であることが知られており、安全に反応を進行させるためにその混合組成は限定される。

混合ガスを測定セル中に導入する方法としては、反応ガスを連続的に導入する方法、切り替えバルブを用いて連続的に反応装置より抜き取る方法が望ましい。測定セルは、分析時間短縮を目的として、2系列以上備えられていてもよい。切り替えバルブを切り替える方法としては任意の方法が取りうるが、電気的駆動力または空気圧式駆動力を利用した自動切り替えバルブがより好ましい。これらの切り替えバルブは、切り替えプログラムを内蔵した制御機器により、その切り替えのタイミングを制御されてもよい。切り替えバルブ、測定セルまでガスを導入する導入配管および測定セルは、混合ガスの凝縮を避けるため加熱されることが好ましい。その温度範囲は好ましくは20℃以上であり、より好ましくは30℃

以上がよい。また、分析に使用されていない配管及び測定セルは、清浄な乾燥ガスによるバージまたは混合ガスによる予備的な置換が行われてもよい。

混合ガス中に含まれる各ガス成分を、赤外分光法を用いて測定する際の波数は、ガスの成分により異なり、それぞれ好ましい波数を選択することができる。ハイドロフルオロカーボンは、C-H伸縮振動と考えられる $2900\text{cm}^{-1} \sim 3100\text{cm}^{-1}$ の範囲から選ばれる波数を用いることができ、例えば、トリフルオロメタンの濃度を測定する場合は、 $3033\text{cm}^{-1} \sim 3037\text{cm}^{-1}$ の波数を用いることができ、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンの場合は、 $2981\text{cm}^{-1} \sim 2986\text{cm}^{-1}$ または $3011\text{cm}^{-1} \sim 3014\text{cm}^{-1}$ 、ペンタフルオロエタンの場合は、 $2996\text{cm}^{-1} \sim 3006\text{cm}^{-1}$ の波数を用いることができるが、これらの波数に限定されるものではない。

パーフルオロカーボンは、C-F伸縮または変角振動と考えられる $1000\text{cm}^{-1} \sim 2700\text{cm}^{-1}$ の範囲から選ばれる波数を用いることができる。例えば、テトラフルオロメタンの濃度を測定する場合は、 $1500\text{cm}^{-1} \sim 1535\text{cm}^{-1}$ 、 $1535\text{cm}^{-1} \sim 1540\text{cm}^{-1}$ 、 $1540\text{cm}^{-1} \sim 1585\text{cm}^{-1}$ 、 $2120\text{cm}^{-1} \sim 2150\text{cm}^{-1}$ 、 $2150\text{cm}^{-1} \sim 2210\text{cm}^{-1}$ 等の範囲の波数を用いることができ、ヘキサフルオロエタンの場合は、 $1420\text{cm}^{-1} \sim 1490\text{cm}^{-1}$ 、 $1570\text{cm}^{-1} \sim 1670\text{cm}^{-1}$ 、 $2030\text{cm}^{-1} \sim 2080\text{cm}^{-1}$ 、 $2300\text{cm}^{-1} \sim 2380\text{cm}^{-1}$ 、 $2630\text{cm}^{-1} \sim 2690\text{cm}^{-1}$ 等の範囲の波数を用いることができるが、これらの波数に限定されるものではない。

また同様に混合ガス中のフッ化水素の濃度を測定するには、 $3600\text{cm}^{-1} \sim 4300\text{cm}^{-1}$ の範囲から選ばれる波数を用いることができる。例えば、 $4160\text{cm}^{-1} \sim 4190\text{cm}^{-1}$ 、 $4190\text{cm}^{-1} \sim 4220\text{cm}^{-1}$ 、 $4220\text{cm}^{-1} \sim 4240\text{cm}^{-1}$ 、 $4245\text{cm}^{-1} \sim 4270\text{cm}^{-1}$ 、 $4270\text{cm}^{-1} \sim 4290\text{cm}^{-1}$ 等の範囲の波数を用いることができるが、これらの波数に限定されるものではない。

次に、本発明のハロゲン濃度の連続測定装置について説明する。

図1は本発明の実施形態の1つを示す測定装置概略図である。この実施形態では、金属ヨウ化物としてヨウ化カリウムを用い、でんぶんを添加した溶液にハロゲンガスを含むガスを導入し、可視光源として波長 670nm の半導体レーザを用いている。

先ず、図1において、4は反応部であり、ヨウ化カリウムとでんぶんの混合溶

液が一定流量で流れている。1はガス流量調節器であり、図示されない導入管に接続され、ハロゲン化合物の製造ラインから前記導入管を用いて採取されたハロゲンガスを含むプロセスガスの一部を流量制御しながら反応部4へ導入する。5は気液分離部であり、窒素等の水に不溶の希釈ガスを分離して測定値が変動するのを防止する。7はハロゲン濃度測定部であり、レーザ発光制御部8、レーザ発光部9、水溶液流通部10、レーザ光受光部11、レーザ光透過強度測定部12、データ処理部13とを備えている。データ処理部13は、ハロゲン濃度を表示する表示部と濃度を記録するプリンターを接続してもよく、ハロゲン濃度が設定範囲を超えた場合に警告音を発するようにしてもよい。

各装置に使用される材質は、ガスが流通する部分と液が流通する部分では腐食性が大きく異なるため、それぞれ耐食材料から適宜選択される。ハロゲンガスを含むプロセスガスが流通する導入管、流通制御部、反応部までの表面は金属材料が用いられるが、その表面は例えばフッ素ガスを用いて不動態化されていることが好ましい。また、液が流通する部分は濃度が高いハロゲン化水素溶液となっており、特にフッ素の場合にはフッ化水素溶液の腐食性のため、フッ素樹脂を用いることが好ましい。また、可視光線が通過する測定部は透明性が要求されるため、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)を用いることが好ましい。

次に本発明の、ハイドロフルオロカーボン濃度測定装置について説明する。

図4は本発明の実施形態の1つを示す分析装置概略図である。7'は加熱手段を備えた測定セル、6'はパーフルオロカーボンの製造ラインから反応ガスの一部を採取する導入管1'と、前記導入管1'とパージガス導入管2'に連結されて反応ガス及びパージガスを前記測定セル7'に導入するように接続されたガス導入用自動調整切り替えバルブであり、8'は赤外測定装置を示している。3'は測定セル7'へ反応ガス及びパージガスを導入する導入管であり、4'は測定セル7'に導入されたガスの排出管である。

反応ガス及びパージガスは自動切り替えバルブ6'の設定を変更することにより、測定セル7'に導入され、排出ガスは排出管4'を通り、除害ライン5'を通して系外に排出される。反応ガス成分の濃度を測定する際は、測定セル中の反

応ガスが一定の濃度になるまでガスを流し、セルの入口と出口を閉じてガスを封入する。測定終了後は、バージガスを十分に流すことによって測定セル表面に凝縮したガス成分を除去することが好ましいが、測定セル中の反応ガスが一定の濃度になるまで反応ガスを流した後にガスを封入して次の測定を行ってもよい。いずれにしても測定セルは20℃以上に加熱しておくことが好ましい。

本発明の測定装置として、自動切り替えバルブ6'、ガス配管1'~5'及び測定セルは、HF及びF₂に対し耐蝕性のあるものが好ましい。金属材料としては、SUS、モネル、インコネル等が好ましく、光学系材料（測定セルの窓材）としては、分析に使用する赤外波長光を透過する金属ハロゲン化合物が好ましい。金属ハロゲン化合物は、例えば、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化バリウムが挙げられるが、好ましくはフッ化カルシウムを用いるのがよい。

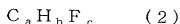
また、赤外分光光度計はフーリエ変換式赤外分光光度計が好ましい。データ処理装置は検量線を内蔵し、分析計の測定結果よりハイドロフルオロカーボン類、パーフルオロカーボン類及び／またはフッ化水素の定量を行うが、定量結果を電気的信号に変換し、他の表示装置に結果を表示させることのできる機能を備えた装置であってもよい。

次に、本発明のハロゲン濃度の測定方法を用いてハロゲン濃度を調製してハロゲン化合物を製造する方法について説明する。

図2は本発明の実施形態の1つを示すフッ素化合物の製造フロー概略図である。この実施形態では、2つの反応帯を有する製造プラントで1種または異なる2種の化合物を製造するフローを示している。まず、図2において、21は第一反応帯であり、24から供給されるフッ素ガスと25から供給されるハイドロフルオロカーボンを反応させる。22は第二反応帯であり、第一反応帯で生成した反応ガスを希釈ガスとして用い、28から供給されるフッ素ガスと29から供給されるハイドロフルオロカーボンを反応させる。31は第二反応帯の出口ガスであり、この一部33は蒸留、精製工程へ導かれるガスとなり、残部32は希釈ガスとして、第一反応帯及び／または第二反応帯の希釈ガスとして循環再使用される。ここで、34は図1に示す測定装置であり、製造プラント全体のフッ素濃度を測定

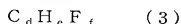
し、コントロールすることができる。図2に示す2段階反応の場合にはそれぞれの工程に測定装置を設置してフッ素濃度を測定すれば、さらに正確にフッ素濃度をコントロールすることができる。

上記ハイドロフルオロカーボンは一般式(2)



(式中、a、b、cはそれぞれ、 $1 \leq a \leq 3$ 、 $1 \leq b \leq 4$ 、 $1 \leq c \leq 7$ であり、かつaが1のときb+c=4、aが2のときb+c=6、aが3のときb+c=8を充たす整数である)で表されるハイドロフルオロカーボンの少なくとも1種であり、好ましくはトリフルオロメタン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、ペンタフルオロエタン、ヘキサフルオロプロパン、ヘプタフルオロプロパンである。

また、前記ハイドロフルオロカーボンの代わりに一般式(3)



(式中、d、e、fはそれぞれ、 $2 \leq d \leq 3$ 、 $0 \leq e \leq 5$ 、 $1 \leq f \leq 6$ であり、かつdが2のときe+f=4、dが3のときe+f=6を充たす整数である)で表されるフッ化オレフィンの少なくとも1種を用いることができ、好ましくはテトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペンが用いられる。

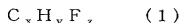
これらのハイドロフルオロカーボンやフッ化オレフィンをフッ素ガスと反応させる場合には、混合ガスの組成が爆発範囲の中に入らないことが必要であり、化合物の種類によって値が異なるが、それぞれ爆発範囲の下限値以下の安全な範囲に設定される。

次に、本発明のハイドロフルオロカーボン濃度測定方法を用いてハイドロフルオロカーボンの濃度を調整してパーフルオロカーボンを製造する方法について説明する。

図5は本発明の実施形態の1つを示すフッ素化合物の製造フロー概略図である。この実施形態では、2つの反応帯を有する製造プラントで1種または異なる2種の化合物を製造するフローを示している。先ず、図5において、11'は第一反応帯であり、14'から供給されるフッ素ガスと15'から供給されるハイド

ロフルオロカーボンに反応させる。12'は第二反応帯であり、第一反応帯で生成した反応ガスを希釈ガスとして用い、18'から供給されるフッ素ガスと19'から供給されるハイドロフルオロカーボンを反応させる。21'は第二反応帯の出口ガスであり、この一部23'は蒸留、精製工程へ導かれるガスとなり、残部22'は希釈ガスとして、第一反応帯及び/または第二反応帯の希釈ガスとして循環再使用される。ここで、24'及び25'はそれぞれ図4に示す赤外測定装置であり、それぞれ第一反応帯及び第二反応帯の前に設置してハイドロフルオロカーボンの濃度を測定する。また、赤外測定装置24'、25'は、それぞれ第一反応帯11'及び第二反応帯12'の後に設置することもでき、この場合には残存するハイドロフルオロカーボンの濃度を測定することができる。

上記ハイドロフルオロカーボンは一般式(1)



(式中、x、y、zはそれぞれ、 $1 \leq x \leq 3$ 、 $1 \leq y \leq 4$ 、 $1 \leq z \leq 7$ であり、かつ $2x + 2 = y + z$ を満たす整数である)で表されるハイドロフルオロカーボンの少なくとも1種であり、好ましくはトリフルオロメタン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンまたはペンタフルオロエタンである。

これらのハイドロフルオロカーボンをフッ素ガスと反応させる場合には、混合ガスの組成が爆発範囲の中に入らないことが必要であり、化合物の種類によって値が異なるが、それぞれ爆発範囲の下限値以下の安全な範囲に設定される。

発明の効果

本発明は、ハロゲンが金属ヨウ化物溶液と反応する際に生成するヨウ素の量を可視光線の透過強度を測定することにより間接的にハロゲン濃度を測定するものであるが、これまで難しかった反応ガス中に含まれるハロゲンガスの濃度を連続的に測定することが可能となった。また、ハロゲン化合物の製造プラントにおいて、本発明の測定方法を用いれば、ハロゲン濃度を反応に必要な量に簡単に調整することができ経済的である。また本発明の方法は、ハロゲンを含むガスだけでなく、その酸素酸塩等の、水溶液の濃度の連続測定にも応用できる。

さらに、本発明のハイドロフルオロカーボン濃度の測定方法は、反応基質とし

でのハイドロフルオロカーボンと F_2 を使用する直接フッ素化反応において、混合ガス流中のハイドロフルオロカーボン類、パーフルオロカーボン類及び／またはフッ化水素を安全かつ短時間で定量することができる。

実施例

以下に実施例を用いてさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

(ヨウ化カリウム-でんぶん溶液の調製)

(1) ヨウ化カリウム溶液：ヨウ化カリウム 10 g を純水 1 L に溶解した。

(2) でんぶん溶液：でんぶん 1 g を純水 200 ml に入れ、50℃に加熱して攪拌後、30分静置した。上澄み液 100 ml を採取し、でんぶん溶液とした。

(3) ヨウ化カリウム-でんぶん溶液：上記のヨウ化カリウム溶液 99 ml にでんぶん溶液 1 ml を加えてヨウ化カリウム-でんぶん溶液とした。

(ヨウ素濃度の測定)

図 1 に示す装置を用い、ヨウ素濃度と赤色レーザ光センサーの出力値との相関を求め、その結果を表 1 に示した。また、実際に測定する条件として、上記ヨウ化カリウム-でんぶん溶液を 2 ml/min、プロセスガスを 20 ml/min それぞれ反応部に流して反応させる場合、下記の 3 種類のヨウ素濃度は特定のフッ素濃度に相当し、その値も表 1 に示した。また、これらの値を基準値として図 3 に示した。

(1) ヨウ化カリウム-でんぶん溶液にフッ素含有ガスを吹き込み、色合いの異なる溶液を 3 種類作った。その溶液をチオ硫酸ナトリウムで滴定し、ヨウ素濃度を測定した。

(2) 上記 3 種類の溶液を図 1 の測定部に入れ、波長が 670 nm の赤色レーザ光を照射して、光センサーの出力値を測定した。

表 1

ヨウ素濃度 (mol/L)	光センサー出力値 (V)	相当するフッ素濃度 (ppm)
7.6×10^{-4}	-0.903	1700
4.6×10^{-4}	-0.760	1100
2.3×10^{-4}	-0.630	500

実施例 1

トリフルオロメタン ($\text{HFC}-23$) を希釈ガスの存在下で直接フッ素化反応によりテトラフルオロメタン ($\text{FC}-14$) を製造する連続プロセスにおいて、図 1 に示す装置を用いて異なる 4 種の条件下で反応させたプロセスガス中のフッ素ガス濃度の測定を行った。測定は前記の条件と同様に、ヨウ化カリウム—でんぶん溶液を 2 ml/min 、プロセスガスを 20 ml/min それぞれ反応部に流して実施した。フッ素ガスの濃度分析は光センサーの出力値から求め、同時にチオ硫酸ナトリウム滴定分析も行なってフッ素濃度を確認した。チオ硫酸ナトリウム滴定分析の結果と、光センサーの出力値の結果を表 2 と図 3 に示したが、光センサーの出力値は図 3 に示した基準値の直線上にあり、残留フッ素ガス濃度の測定結果は信頼性が高いものであることを確認した。

表 2

フッ素濃度 (ppm)	光センサー出力 (V)
800	-0.710
2100	-0.930
3500	-1.040
6400	-1.160

実施例 2

図 2 のパーフルオロカーボンの製造方法のフローを用いて説明する。ハイドロフルオロカーボン (図中符号 25) としてトリフルオロメタンとフッ素ガス (図中符号 24) を希釈ガス (図中符号 32) と混合し、混合ガス (図中符号 26) を第一反応帯 (図中符号 21) に導入した。第一反応帯は反応圧力 1.5 MPa 、反応温度 400°C 、 F_2 /トリフルオロメタンのモル比 $= 1.51$ およびトリフルオロメタンの入口濃度 2.1 mol\% の条件で反応させ、第一反応帯の出口ガス (図中符号 27) を得た。

この出口ガスに新たなハイドロフルオロカーボン (図中符号 29) として、 $1, 1, 1, 2$ -テトラフルオロエタンとフッ素ガス (図中符号 28) を混合し、混

合ガス（図中符号 30）を第二反応帯（図中符号 22）に導入した。第二反応帯は反応圧力 1.5 MPa、反応温度 370℃、 $F_2/1, 1, 1, 2$ -テトラフルオロエタンのモル比=2.06 および 1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンの入口濃度 1.35 モル% の条件で反応させ、第二反応帯の出口ガス（図中符号 31）を得た。この出口ガスを希釈ガス（図中符号 32）と蒸留、精製工程へ導かれるガス（図中符号 33）に分けた。その結果を表 3 に示す。表の No. は図 2 の番号である。表 3 中、成分 33 のフッ素ガス濃度は図 1 の装置を用いて測定した値であり、チオ硫酸ナトリウム滴定分析の結果とよく一致し、低濃度のフッ素ガスを連続的に測定することができることが分かった。

SF-740US

表 3

成分	2 4	2 5	2 6	2 7	2 8	2 9	3 0	3 1	3 2	3 3
F2	1.003		1.012	0.367	0.585		0.952	0.010	0.009	0.001
HFC-134a			0.004			0.462	0.462	0.004	0.004	
HFC-23		0.665	0.668	0.047			0.047	0.003	0.003	
HF			17.288	17.933			17.933	18.873	17.288	1.585
HFC-125			0.030	0.015			0.015	0.033	0.030	0.003
FC-116			4.983	5.002			5.002	5.440	4.983	0.457
FC-14			7.295	7.916			7.916	7.964	7.295	0.669
その他	0.010	0.001	0.031	0.031	0.007		0.038	0.038	0.020	0.018
合計	1.013	0.666	31.489	31.489	0.592	0.462	32.365	32.365	29.632	2.733

表中の各成分の単位は Kmol/hr である。また、表中の HFC-134a は 1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、HFC-23 はトリフルオロメタン、HFC-125 はペンタフルオロエタンである。

実施例 3

内径 20.6 mm ϕ 、長さ 500 mm のインコネル 600 製反応器（電気ヒーター加熱方式：フッ素ガスを用い温度 600 $^{\circ}\text{C}$ で不動体化処理を実施済み）を、パーフルオロカーボンとしてテトラフルオロメタン 41.8 vol %、フッ化水素 58.2 vol % からなる希釈ガスを 50 NL/h で流しながら、280 $^{\circ}\text{C}$ に昇温し、前記希釈ガスを分岐したガス流の一方へハイドロフルオロカーボンとして 1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンを 1.0 NL/h 流した。その後、同様に希釈ガスを分岐したガス流のもう一方へフッ素ガスを 2.0 NL/h 供給し直接フッ素化反応を行った。反応器入口ガスの一部を SUS 316 製の空気圧駆動式自動切り換えバルブにより、加熱された測定セル（窓材：フッ化カルシウム）中に導入し、赤外分光光度計により赤外吸収スペクトルを測定した。

各化合物の濃度を測定する赤外吸収スペクトルの波数を表 4 に示した。

表 4

化合物名	波数
トリフルオロメタン	3033 cm^{-1} ~ 3037 cm^{-1}
1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン	2981 cm^{-1} ~ 2986 cm^{-1} または 3011 cm^{-1} ~ 3014 cm^{-1}
ペンタフルオロエタン	2996 cm^{-1} ~ 3006 cm^{-1}
テトラフルオロメタン	1542 cm^{-1} ~ 1585 cm^{-1}
ヘキサフルオロエタン	2630 cm^{-1} ~ 2690 cm^{-1}
フッ化水素	4228 cm^{-1} ~ 4235 cm^{-1}

反応器入口ガス中に含まれる成分量を定量したところ、表 5 に示す結果を得た。

表 5

化合物名	測定結果
トリフルオロメタン	< 0.1 vol %
1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン	2.0 vol %
ペンタフルオロエタン	< 0.1 vol %
ヘキサフルオロエタン	< 0.1 vol %
テトラフルオロメタン	39.2 vol %
フッ化水素	54.8 vol %

実施例 4

実施例 3 に示した組成の混合ガスを用い、反応器温度 280℃にて、直接フッ素化反応を実施した。反応器出口ガスの分析を、実施例 3 と同様の方法で行ったところ表 6 に示す結果を得た。

表 6

化合物名	測定結果
トリフルオロメタン	< 0.1 vol %
1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン	< 0.1 vol %
ペンタフルオロエタン	0.3 vol %
ヘキサフルオロエタン	1.7 vol %
テトラフルオロメタン	39.3 vol %
フッ化水素	58.7 vol %

比較例 1

実施例 3 に示した組成の混合ガスの分析を、従来の方法で分析した。反応器入口ガスをヨウ化カリウム溶液で洗浄し、ガス洗浄瓶の出口ガス量が 5 L となるまでガスを通した。ガス洗浄瓶及びガス量を測定するためのガスメーター内が洗浄後ガスで充分置換された後、洗浄後ガスをフッ素樹脂製バッグに捕集した。洗液の一部を取り、中和滴定及びヨウ素還元滴定を実施することにより混合ガス中のフッ化水素及び F_2 を定量した。また、洗浄後ガスの一部を取りガスクロマトグラフィーによりガス成分の定量を行った。

酸性ガス成分及び各フッ素化合物の濃度は表 7 に示すとおり実施例 3 の結果とほぼ一致したが、反応器入口ガスのサンプリングから、全ての分析結果が出るまでの時間は 1 時間 30 分を要した。

表 7

化合物名	測定結果
トリフルオロメタン	< 0.1 vol %
1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン	2.0 vol %
ペンタフルオロエタン	< 0.1 vol %
ヘキサフルオロエタン	< 0.1 vol %
テトラフルオロメタン	39.3 vol %
フッ化水素	54.7 vol %
フッ素ガス	4.0 vol %

実施例 5

実施例 3 と同様の条件で反応を実施した。反応器出口ガスを、自動調整切り替えバルブを備えたサンプル導入システムを用いて測定セル中へ導入し、ガス成分の定量を 15 分ごとに実施した。ガス成分中、燃焼や爆発の危険を避けるために特に濃度管理の必要な、HFC-125 及び HFC-134a について測定した結果を表 8 に示したが、2 成分とも連続して安定した測定結果が得られた。

表 8

経過時間 (min)	HFC-125 (vol %)	HFC-134a (vol %)
15	< 0.1	< 0.1
30	0.1	< 0.1
45	0.2	< 0.1
60	< 0.1	< 0.1
75	< 0.1	< 0.1
90	0.3	< 0.1
105	0.2	< 0.1
120	0.1	< 0.1
135	< 0.1	< 0.1
150	< 0.1	< 0.1

請求の範囲

1. 金属ヨウ化物を含む溶液にハロゲンガスを含むガスを導入してヨウ素を生成させ、該溶液の特定波長域の可視光線の透過光強度を測定することにより生成したヨウ素を定量することを特徴とするハロゲン濃度の測定方法。
2. 前記金属ヨウ化物を含む溶液がでんぷんを含むものである請求項1に記載のハロゲン濃度の測定方法。
3. 前記特定波長域が460nm～520nmである請求項1に記載のハロゲン濃度の測定方法。
4. 前記特定波長域が580nm～780nmである請求項2に記載のハロゲン濃度の測定方法。
5. 前記可視光線がレーザ光である請求項3または4に記載のハロゲン濃度の測定方法。
6. 前記ハロゲンガスが塩素ガスまたはフッ素ガスである請求項1または2に記載のハロゲン濃度の測定方法。
7. 連続的に流れる金属ヨウ化物を含む溶液にハロゲンガスを含むガスを連続的に導入してヨウ素を生成させ、該溶液の特定波長域の可視光線の透過光強度を測定することにより生成したヨウ素を連続的に定量することを特徴とするハロゲン濃度の連続測定方法。
8. 前記金属ヨウ化物を含む溶液がでんぷんを含むものである請求項7に記載のハロゲン濃度の連続測定方法。
9. 前記特定波長域が460nm～520nmである請求項7に記載のハロゲン濃度の連続測定方法。
10. 前記特定波長域が580nm～780nmである請求項8に記載のハロゲン濃度の連続測定方法。
11. 前記可視光線がレーザ光である請求項9または10に記載のハロゲン濃度の連続測定方法。
12. 前記ハロゲンガスが塩素ガスまたはフッ素ガスである請求項7または8に記載のハロゲン濃度の連続測定方法。
13. 混合ガス中に含まれる少なくとも1種のハイドロフルオロカーボンの濃

度を赤外分光法を用いて測定することを特徴とするハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

14. 前記混合ガス中のハイドロフルオロカーボンの濃度が8モルパーセント以下である請求項13に記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

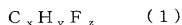
15. 前記混合ガスがパーフルオロカーボン、フッ化水素及び／またはフッ素ガスを含むガスであり、パーフルオロカーボン及び／またはフッ化水素の濃度を赤外分光法を用いて同時に測定する請求項13または14に記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

16. 前記混合ガスがパーフルオロカーボン及び／またはフッ化水素に富むものである請求項15に記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

17. 測定セルを加熱することによって測定セル表面にガスが凝縮することを防止する請求項13に記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

18. ガス濃度測定後、加熱された測定セルにバージガスを導入し、測定セル表面のフッ化水素を除去する請求項17に記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

19. 前記ハイドロフルオロカーボンが、一般式(1)



(式中、 x 、 y 、 z はそれぞれ、 $1 \leq x \leq 3$ 、 $1 \leq y \leq 4$ 、 $1 \leq z \leq 7$ であり、かつ $2x + 2 = y + z$ を満たす整数である。)で表されるハイドロフルオロカーボンの少なくとも1種である請求項13に記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

20. 前記ハイドロフルオロカーボンがトリフルオロメタン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン及び／またはペンタフルオロエタンであり、それぞれ測定波数として $2900\text{cm}^{-1} \sim 3100\text{cm}^{-1}$ の範囲にある波数を用いて濃度を測定する請求項13に記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

21. 前記パーフルオロカーボンがテトラフルオロメタン及び／またはヘキサフルオロエタンであり、それぞれ測定波数として $1000\text{cm}^{-1} \sim 2700\text{cm}^{-1}$ の範囲にある波数を用いて濃度を測定する請求項15に記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

22. 測定波数として $3600\text{cm}^{-1} \sim 4300\text{cm}^{-1}$ の範囲にある波数を用いて混合ガス中のフッ化水素の濃度を測定する請求項15に記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

23. 請求項7に記載のハロゲン濃度の連続測定方法に用いる測定装置において、ヨウ素を生成させる反応部と、前記反応部に金属ヨウ化物を含む溶液を連続的に導入する送液ポンプと、ハロゲン化合物の製造ラインからハロゲンガスを含む反応ガスの一部を採取する導入管と、前記導入管に連結されてハロゲンガスを含むガスを前記反応部に連続的に導入するガス流量調節器と、不溶性ガスを分離する気液分離部と、前記反応部で生成したヨウ素を測定するための可視光を発する可視光源及び可視光線の透過光強度を測定する検出器からなる測定部と、データ処理部と、を備えていることを特徴とするハロゲン濃度の連続測定装置。

24. 請求項8に記載のハロゲン濃度の連続測定方法に用いる測定装置において、ヨウ素を生成させる反応部と、前記反応部に金属ヨウ化物とでんぶんを含む溶液を連続的に導入する送液ポンプと、ハロゲン化合物の製造ラインからハロゲンガスを含む反応ガスの一部を採取する導入管と、前記導入管に連結されてハロゲンガスを含むガスを前記反応部に連続的に導入するガス流量調節器と、不溶性ガスを分離する気液分離部と、前記反応部で生成したヨウ素を測定するための可視光を発する可視光源及び可視光線の透過光強度を測定する検出器からなる測定部と、データ処理部と、を備えていることを特徴とするハロゲン濃度の連続測定装置。

25. 前記可視光源がレーザーである請求項23または24に記載のハロゲン濃度の連続測定装置。

26. 前記レーザーが半導体レーザーである請求項25に記載のハロゲン濃度の連続測定方法。

27. 請求項13に記載の混合ガス中に含まれるハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法に用いる装置において、加熱手段を備えた測定セルと、パーフルオロカーボンの製造ラインから反応ガスの一部を採取する導入管と、前記導入管とパージガス導入管に連結されて反応ガス及びパージガスを前記測定セルに導入する量を調整または切り替えることを行うことができるガス導入用自動調整切り

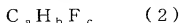
替えバルブと、赤外分光光度計と、検量線を内蔵したデータ処理装置と、を備えていることを特徴とするハイドロフルオロカーボンの濃度の測定装置。

28. 前記測定セルの赤外線が透過する光学窓がフッ化カルシウム製である請求項27に記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定装置。

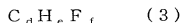
29. 有機化合物とハロゲンガスを気相で反応させるハロゲン化合物の製造方法において、請求項7に記載のハロゲン濃度の連続測定方法を用いてハロゲン濃度を調整することを特徴とするハロゲン化合物の製造方法。

30. 前記ハロゲンガスが塩素ガスまたはフッ素ガスである請求項29に記載のハロゲン化合物の製造方法。

31. 前記有機化合物が、一般式(2)



(式中、a、b、cはそれぞれ、 $1 \leq a \leq 3$ 、 $1 \leq b \leq 4$ 、 $1 \leq c \leq 7$ であり、かつaが1のとき $b+c=4$ 、aが2のとき $b+c=6$ 、aが3のとき $b+c=8$ を充たす整数である)で表されるハイドロフルオロカーボンの少なくとも1種及び/または一般式(3)



(式中、d、e、fはそれぞれ、 $2 \leq d \leq 3$ 、 $0 \leq e \leq 5$ 、 $1 \leq f \leq 6$ であり、かつdが2のとき $e+f=4$ 、dが3のとき $e+f=6$ を充たす整数である)で表されるフッ化オレフィンの少なくとも1種であり、ハロゲンガスがフッ素ガスである請求項29または30に記載のハロゲン化合物の製造方法。

32. 前記ハイドロフルオロカーボンがトリフルオロメタン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、ペンタフルオロエタン、ヘキサフルオロプロパン、ヘプタフルオロプロパンからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項31に記載のハロゲン化合物の製造方法。

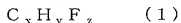
33. 前記フッ化オレフィンがテトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペンからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項31に記載のハロゲン化合物の製造方法。

34. 前記フッ素ガスの濃度を爆発範囲以下に調整する請求項30に記載のハロゲン化合物の製造方法。

35. ハイドロフルオロカーボンとフッ素ガスを気相で反応させてパーフルオロカーボンを製造する方法において、請求項13に記載の測定方法を用いてハイドロフルオロカーボンの濃度を調整することを特徴とするパーフルオロカーボンの製造方法。

36. 前記ハイドロフルオロカーボンの濃度を8モルパーセント以下に調整する請求項35に記載のパーフルオロカーボンの製造方法。

37. 前記ハイドロフルオロカーボンが、一般式(1)



(式中、 x 、 y 、 z はそれぞれ、 $1 \leq x \leq 3$ 、 $1 \leq y \leq 4$ 、 $1 \leq z \leq 7$ であり、かつ $2x + 2 = y + z$ を充たす整数である。)で表されるハイドロフルオロカーボンの少なくとも1種である請求項35または36に記載のパーフルオロカーボンの製造方法。

38. 前記ハイドロフルオロカーボンがトリフルオロメタン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン及びペンタフルオロエタンからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項37に記載のパーフルオロカーボンの製造方法。

要約書

ハロゲン化合物またはパーフルオロカーボン化合物を製造するプラントにおいて、ハロゲンガス及び／またはハイドロフルオロカーボンガス濃度を設定された範囲内に制御するために、ハロゲンガス及び／またはハイドロフルオロカーボンガスの管理上必要とされる迅速、容易かつ精度のよい測定方法と、加えて構造がコンパクトな、また部品の交換も迅速、容易にできるような測定装置と、それを用いるハロゲン化合物またはパーフルオロカーボン化合物を製造する方法を提供する。